

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ Nd–Sr–Fe–O

Вахромеева А.Е., Урусова А.С., Аксенова Т.В.

Уральский федеральный университет

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Важное место в поиске и создании новых сложнооксидных материалов, перспективных для использования в различных областях техники, занимает группа многокомпонентных твердых растворов на основе ферритов редкоземельных и щелочноземельных металлов. Настоящая работа посвящена изучению кристаллической структуры сложных оксидов, образующихся в системе Nd-Sr-Fe-O.

Образцы для исследования были получены по глицирин-нитратной технологии. Идентификация фазового состава проведена методом РФА. Уточнение структурных параметров проведено методом полнопрофильного анализа Ритвелда.

Согласно результатам РФА в системе Nd-Sr-Fe-O при 1373 К на воздухе образуются три типа твердых растворов:  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ,  $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  и  $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ .

Недопированный феррит неодима  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$  кристаллизуется в орторомбической ячейке (пр. гр. *Pbnm*), с параметрами:  $a=5.453 \text{ \AA}$ ,  $b=5.581 \text{ \AA}$ ,  $c=7.763 \text{ \AA}$ . Кристаллическая структура  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  существенно зависит от содержания кислорода, т.е. от условий термической обработки. Рентгенограмма медленно охлажденного до комнатной температуры феррита  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  была проиндексирована в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. *I4/mmm*), с параметрами:  $a=10.945 \text{ \AA}$ ,  $c=7.705 \text{ \AA}$ . Замещение неодима на стронций в  $\text{NdFeO}_{3-\delta}$  приводит к образованию твердых растворов общего состава  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ . Установлено, что полученные оксиды в интервале  $0.0 \leq x \leq 0.6$  имеют орторомбически искаженную перовскитоподобную ячейку (пр. гр. *Pbnm*). С увеличением содержания стронция в  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  орторомбические искажения ячейки постепенно уменьшаются, и составы с  $0.7 \leq x \leq 0.9$  имеют кубическую решетку (пр. гр. *Pm3m*). Параметр  $a$  псевдокубической ячейки в интервале  $0.0 \leq x \leq 0.9$  монотонно уменьшается с увеличением концентрации стронция в образцах. Это связано с тем, что неизовалентное замещение  $\text{Nd}^{3+}$  на  $\text{Sr}^{2+}$  способствует повышению средней степени окисления части ионов железа с  $\text{Fe}^{3+}$  ( $r=0.785 \text{ \AA}$ , к.ч.=6) до  $\text{Fe}^{4+}$  ( $r=0.725 \text{ \AA}$ , к.ч.=6) для сохранения условия электронейтральности, что приводит к уменьшению длины связи Fe-O и, как следствие, к уменьшению параметра элементарной ячейки.

Твердые растворы  $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$  в условиях эксперимента образуются в интервале составов  $0.8 \leq y \leq 0.9$  и кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр. гр.  $I4/mmm$ ). Недопированный  $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$  при 1373 К на воздухе термодинамически нестабилен. Введение неодима в подрешетку стронция в  $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4-\delta}$  понижает среднюю степень окисления железа в твердом растворе  $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ , тем самым, стабилизируя фазу со структурой типа  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ .

Отжигом образцов общего состава  $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , показано, что область гомогенности при 1373 К на воздухе простирается от  $z=0$  до  $z=0.4$ . Подобно незамещенному ферриту стронция  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , твердые растворы  $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $0.0 \leq z \leq 0.4$ ) имеют тетрагональную структуру и кристаллизуются в пространственной группе  $I4/mmm$ . Внутри области гомогенности параметр ячейки  $c$  монотонно уменьшается с увеличением значения  $z$ , а параметр  $a$  остается постоянным. В целом замещение стронция на неодим приводит к уменьшению объема элементарной ячейки твердых растворов  $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , что связано с размерными эффектами:  $r_{\text{Nd}}^{3+} = 1.27 \text{ \AA}$  и  $r_{\text{Sr}}^{2+} = 1.44 \text{ \AA}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-03-00958 А.*

## **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА (III)**

*Вербицкий А.С., Петухова Т.В., Щеглова Н.В.*

Марийский государственный университет  
424000, г. Йошкар-Ола, пл. Ленина, д. 1

Расчеты комплексных соединений переходных металлов представляют большой интерес, так как могут служить источником информации о роли данных типов соединений в реакциях различного типа, в том числе и биологических. Кроме того в последнее время ведутся разработки в области применения данного класса соединений в качестве катализаторов.

В настоящей работе представлено квантово-химическое моделирование систем металл-лиганд, на примере комплексных соединений  $\text{Co(III)}$  с этилендиамином.

Проведено сопоставление расчетных данных полученных при помощи GAMESS методами DFT, INDO, URDFT, URHF, гибридный ONIOM (DFT\PM3, DFT\MM2, DFT\HF) с базисами орбиталей слейторовского типа 3-21G, 6-31G\*\*, с экспериментальными данными РСА, ИК- спектроскопии, ЭСП видимой. Наилучшие результаты, требующие